

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-286513

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

C08F 8/04

(21)Application number : 10-103791

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 31.03.1998

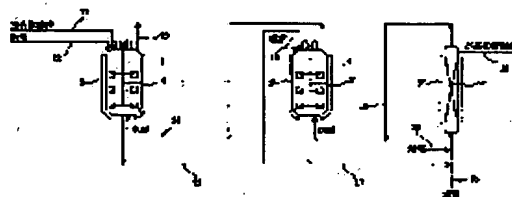
(72)Inventor : KANAYAMA TAIZO
YAMAGUCHI TOMOHIRO
MORI YOSHIHIRO
NAKAZAWA KAZUMI

(54) CONTINUOUS PRODUCTION OF HYDROGENATED OLEFINIC UNSATURATED GROUP-CONTAINING POLYMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method by which a hydrogenated product prepared by hydrogenating olefinic unsaturated groups in an olefinic unsaturated group-containing polymer having a viscosity region over a wide range at a high hydrogenation ratio or a desired hydrogenation ratio can continuously be produced by stably maintaining the hydrogenation ratio.

SOLUTION: Plural reactors for hydrogenating olefinic unsaturated groups of an olefinic unsaturated group-containing polymer are connected in series and the reactor 1 in the first stage is a stirred type reactor. A solution of the olefinic unsaturated group-containing polymer is introduced into the reactor 1 and hydrogen is fed from the lower part of at least one reactor in the plural reactors to bring the solution of the olefinic unsaturated group-containing polymer into contact with the hydrogen in the presence of a hydrogenating catalyst in the respective reactors to hydrogenate the olefinic unsaturated groups.



LEGAL STATUS

[Dat of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Dat of final disposal for application]

[Patent number]

[Dat of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Dat of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Two or more reactors for hydrogenating the olefin nature unsaturation machine of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer are connected in series. The 1st step of reactor is a stirred type reactor, and introduces the solution of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer into this reactor. Hydrogen is supplied from the lower part of at least one reactor among two or more reactors. The continuity manufacture technique of the olefin nature unsaturation machine inclusion polymer hydride characterized by contacting the solution and hydrogen of an olefin nature unsaturation polymer to the bottom of presence of a hydrogenation catalyst with each reactor, and hydrogenating an olefin nature unsaturation machine.

[Claim 2] It is the continuity manufacture technique according to claim 1 characterized by at least one reactor being a circulation formula reactor among the reactors after the 2nd step.

[Claim 3] The continuity manufacture technique according to claim 1 or 2 characterized by supplying hydrogen to the reactor of the last card row.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the technique of manufacturing continuously the hydride of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] The olefin nature unsaturation machine inclusion polymer represented by the conjugated-diene system polymer is widely used industrially as an elastomer etc. However, while these olefin nature unsaturation machine inclusion polymers can use the unsaturated bond for vulcanization etc., when using them, without vulcanizing an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer, the weatherability of the product obtained, thermal resistance, etc. will be spoiled and intended use is limited. The weatherability of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer, thermal resistance, etc. can hydrogenate the olefin nature unsaturation machine, and can improve it remarkably by saturating a polymer chain.

[0003] As technique of hydrogenating an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer, (1) 2 *****, The suspension floor method of the batch process by the heterogeneous-system catalyst which made support, such as carbon, a silica, and an alumina, support metals, such as platinum and palladium, or the suspension bubbling-tower method of a circulation formula, (2) The loop reactor method of the stirring tub method of a batch process or continuous system by the homogeneous-system catalyst which consists of organometallic compounds, such as 2 *****, cobalt, and titanium, and reducing organometallic compounds, such as aluminum, magnesium, and a lithium, is learned.

[0004] In order catalytic activity is generally low and to perform sufficient hydrogenation reaction compared with the method which uses homogeneous-system catalysts for hydrogenation, an elevated temperature and severe high-pressure conditions are required in the suspension bubbling-tower method of a circulation formula using the heterogeneous-system catalysts for hydrogenation of the above (1). Moreover, the hydrogenation reaction by heterogeneous-system catalysts for hydrogenation may have the influence larger than the case of a low molecular weight compound of the viscosity of the system of reaction, the steric hindrance in a polymer chain, etc., when hydrogenating a polymer, and a contact for a catalyst may become difficult. Therefore, since a lot of catalysts are needed, and an elevated temperature and the reaction in the hyperbaric pressure are more needed while it is uneconomical in order to hydrogenate an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer efficiently by the continuous hydrogenation method using heterogeneous-system catalysts for hydrogenation, it becomes easy to cause decomposition and gelation of a polymer, and there is a problem that an energy cost also becomes high. And when the conditions of a hydrogenation reaction become severe and it is the copolymer of a conjugated diene like styrene / butadiene / styrene block copolymer, and a vinyl aromatic compound, the unsaturated bond of a nucleus is also hydrogenated and the fault of being difficult has also hydrogenated the conjugated-diene fraction alternatively. Moreover, when the viscosity of the target polymer solution turned into hyperviscosity comparatively, it accompanied to the product after metals, such as a catalyst support, reacting, and on product quality, it needed to become the cause which produces a problem and polymer solution viscosity needed to be fallen, using so much the inert solvent which a hydrogenation reaction takes. For this reason, there are a facility which solvent elimination takes, and a fault from which a utility cost becomes it is high and uneconomical.

[0005] On the other hand, in the batch type hydrogenation method using homogeneous-system catalysts for hydrogenation represented in the stirring tub method of the batch process of the above (2), compared with heterogeneous-system catalysts for hydrogenation, generally catalytic activity is high, there is also little amount of the catalyst used, it ends, and there is an advantage of the ability to make it react on quieter conditions. Moreover, if the conditions of a hydrogenation reaction are chosen pertinently, it will also become possible to hydrogenate a conjugated-diene fraction preferentially also by the case of the copolymer of a conjugated diene and a vinyl aromatic compound. However, the batch type hydrogenation method in homogeneous-system catalysts for hydrogenation has the problem that the repeatability of the rate of hydrogenation is low in order activity is large and to change with the reduced conditions of a catalyst, and it is difficult to be stabilized and to obtain the polymer with the high rate of hydrogenation. Moreover, it is easy to be inactivated with the impurity with which a catalyst component lives together, and this also serves as a cause with homogeneous-system catalysts for hydrogenation lacking in repeatability. And it cannot say that the reaction rate by the conventional homogeneous-system catalysts for hydrogenation is sufficiently quick, and the problem fall further also has a reaction rate by fall of the catalytic activity by the reduced condition and impurity of a catalyst.

[0006] Moreover, it is elimination of heat of reaction, and the field of the increase in efficiency of a gas liquid contact, the hydrogenation reaction in a hyperviscous polymer solution is not made, and it is expensive also in facility, and in order to carry out the hydrogenation reaction of the olefin nature unsaturation polymer represented by the conjugated-diene system polymer, it is unsuitable in the loop reactor method of the continuous system using the homogeneous-system catalysts for hydrogenation of (2). It had become the manufacture of the hydrogenation olefin nature polymer of the quality by which these faults reduced the productivity and were stabilized with hindrance.

[0007] So, the actual condition is that the development of the hydrogenation technique that it is hard to be influenced of the impurity which lives together, and moreover is not based on the manufacture conditions of a catalyst, but it is stabilized and the polymer of the desired rate of hydrogenation can be obtained is desired strongly.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention has an olefin nature unsaturation machine in offering the technique that the rate of high hydrogenation is maintained stably, and the hydride (hydrogenation object) hydrogenated at the rate of high hydrogenation can be manufactured continuously from the olefin nature unsaturation machine inclusion polymer of the viscosity field crossed broadly. It is in other purposes of this invention offering the technique that the rate of hydrogenation of the request is maintained stably, and the hydride (hydrogenation object) by which the olefin nature unsaturation machine was hydrogenated at the desired rate of hydrogenation can be continuously manufactured from the olefin nature unsaturation machine inclusion polymer of the viscosity field crossed broadly.

[0009]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the manufacture technique of the hydride of the olefin nature unsaturation machine inclusion polymer of following the (1) - (5) is offered, and the purpose of the above-mentioned this invention is attained.

(1) Two or more reactors for hydrogenating the olefin nature unsaturation machine of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer are connected in series. The 1st step of reactor is a stirred type reactor, and introduces the solution of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer into this reactor. Hydrogen is supplied from the lower part of at least one reactor among two or more reactors. The continuity manufacture technique of the olefin nature unsaturation machine inclusion polymer hydride characterized by contacting the solution and hydrogen of an olefin nature unsaturation polymer to the bottom of presence of a hydrogenation catalyst with each reactor, and hydrogenating an olefin nature unsaturation machine.

(2) It is the continuity manufacture technique given in the above (1) characterized by at least one reactor being a circulation formula reactor among the reactors after the 2nd step.

(3) The above (1) characterized by supplying hydrogen to the reactor of the last card row, or the continuity manufacture technique given in (2).

(4) The above (2) which the reactor of the last card row is a circulation formula reactor, and the solution and hydrogen of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer are carrying out the parallel flow contact, and the reactor of the preceding paragraph is a stirred type reaction vessel, and is characterized by the solution and hydrogen of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer carrying out the counterflow contact, or the continuity manufacture technique given in (3).

(5) The continuity manufacture technique given in the above (4) characterized by consisting of three sets of reactors, for the 1st step and the 2nd step of reactor being a stirred type reaction vessel, and the reactor of the last card row being a circulation formula reactor. Although this invention is explained in full detail below, thereby, other purposes, advantages, and effects of this invention will become clear.

[0010] 2-4 2 or three reactors are connected in series still preferably preferably. the manufacture technique of this invention -- rough -- two or more reactors -- The solution of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer is introduced to the 1st step of stirred type reactor. It is the technique of supplying hydrogen to at least one reactor, contacting the solution and hydrogen of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer to the bottom of presence of a hydrogenation catalyst with each reactor, performing the reaction which hydrogenates an olefin nature unsaturation machine, and manufacturing a hydride.

[0011] The olefin nature unsaturation machine inclusion polymer hydrogenated will not be restricted especially if it has an olefin nature unsaturation machine at the principal chain of a polymer, a side chain, the terminal, etc. As an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer, the polymer of the conjugated diene of carbon numbers 4-12 and the copolymer with the monoolefin nature monomer in which at least one sort and copolymerization of the above-mentioned conjugated diene are possible can be mentioned. As the above-mentioned conjugated diene, 1, 3-butadiene, an isoprene, 2, the 3-dimethyl -1, 3-pentadiene, 1, 3-pentadiene, the 2-methyl -1, 3-pentadiene, 1, 3-hexadiene, 4, the 5-diethyl -1, 3-***** diene, 3-butyl -1, 3-***** diene, etc. are mentioned. Moreover, acrylonitrile, styrene, an acrylic ester, etc. are mentioned as a monoolefin nature monomer in which the above-mentioned copolymerization is possible. ***** can be mentioned. It can develop advantageously industrially, and from ***** when obtaining the elastomer which was excellent in physical properties, to 1 and 3-butadiene or the polymer of an isoprene, and a copolymer, the manufacture technique of this invention is applied preferably and can apply the manufacture technique of this invention preferably especially to a polybutadiene, a polyisoprene, an acrylic nitril-butadiene copolymer, a styrene-butadiene copolymer, a styrene-Butadiene Styrene, a styrene-butadiene-isoprene copolymer, a styrene-isoprene copolymer, and a styrene-isoprene Here, although a copolymer is not restricted to the format, a random copolymer and its block copolymer are desirable.

[0012] Two or more reactors after the 2nd step used by this invention are a stirred type reaction vessel, circulation formula reactors, and such combination preferably. That is, although a stirred type reaction vessel or a circulation formula reactor may be used for all reactors and both may be combined, the technique of combining both is more desirable.

[0013] In a stirred type reaction vessel, it is desirable to introduce the solution (only henceforth a "polymer solution") of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer melted in the suitable solvent from the upper part or near the upper part a stirred type reaction vessel, to supply hydrogen from the pars basilaris ossis occipitalis or near the pars basilaris ossis occipitalis a stirred type reaction vessel, to contact a polymer solution and hydrogen, and to hydrogenate an olefin nature unsaturation machine. That the method of contacting using such a stirred type reaction vessel can correspond to the polymer solution viscosity covered broadly, it is easy to obtain a suitable gas liquid contact, and has the advantage of being easy to control the rate of hydrogenation. Moreover, in the case of a circulation formula reactor, it is desirable to supply a polymer solution and hydrogen from the pars basilaris ossis occipitalis or near the pars basilaris ossis occipitalis a reactor, to contact a polymer solution and hydrogen using the circulation formula reactor of a vertical mold, and to hydrogenate an olefin nature unsaturation machine. The method of contacting using such a circulation formula reactor has the advantage which can hydrogenate to homogeneity more as compared with the technique of contacting using the above-mentioned stirred type reaction vessel.

[0014] It can mention using the last reactor as a circulation formula reactor as the desirable configuration technique of a reactor, using the reactor in front of the last reactor as a stirred type reaction vessel. Thus, by constituting, even if it is 90% or more of a rate of high hydrogenation, the hydride hydrogenated uniformly can be obtained.

[0015] the configuration technique of a reactor ***** -- (1) stirring type reaction vessel -- a - stirring type reaction-vessel (2) stirring type reaction-vessel-stirring type reaction vessel -- a - circulation formula reactor (3)

stirring type reaction-vessel-stirring type reaction vessel — a — stirring type reaction vessel 1 (4) stirring type reaction-vessel-circulation formula reactor 3. can be mentioned. It is a configuration desirable from the viewpoint which the above (1), (2), and (3) described above especially.

[0016] The outline of the flow which hydrogenates the conjugated-diene polymer, which is the example of a type of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer at 90% or more of the rate of high hydrogenation by the configuration of the above (2) is shown in drawing 1. According to this flow, the desirable mode of the manufacture technique of this invention is explained. Of course, this invention is not restricted to this mode.

[0017] A polymer solution is introduced into the upper part of the 1st step of stirred type reaction vessel 1 from a line 11, and a catalyst is introduced into the upper part of the stirred type reaction vessel 1 from a line 12. The hydrogen sent via a line 14 from the 2nd step of stirred type reaction vessel 2 is supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the stirred type reaction vessel 1, and carries out a counterflow contact with the polymer solution containing a catalyst. It stirs with the stirring equipment 4 with which the stirred type reaction vessel 1 is equipped at this time, and a counterflow contact is performed. A hydrogenation reaction is performed in the stirred type reaction vessel 1, the residence time of a polymer solution usually being made into 1 – 5 hours, and usually making the amount of supply of hydrogen into the mole ratio of 0.2–1.0 to the theoretical unsaturation machine molar quantity of a polymer, usually making reaction temperature into 60–150 degrees C, and using reaction pressure (hydrogen pressure force) as 5–20kg/cm²G. Moreover, the rate of hydrogenation is usually set up to 20 – 80%. or [that excessive hydrogen is discharged out of a system via a line 13 from the stirred type reaction-vessel 1 upper part] — or a reuse is circulated and carried out. The polymer solution containing the olefin nature unsaturation machine inclusion polymer partially hydrogenated by the stirred type reaction vessel 1 is introduced into the upper part of the 2nd step of stirred type reaction vessel 2 via a line 15.

[0018] An additional catalyst is supplied to the upper part of the stirred type reaction vessel 2 by the line 19 if needed. The hydrogen sent via a line 16 from the circulation formula reactor 3 of the last card row is supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the stirred type reaction vessel 2, and carries out a counterflow contact with a polymer solution. Stirring equipment 4' with which the 1st step of stirred type reaction vessel 2 is equipped stirs like the stirred type reaction vessel 1, and a counterflow contact is performed. A hydrogenation reaction is performed in the stirred type reaction vessel 2, the residence time of a polymer solution usually being made into 1 – 3 hours, and usually making the amount of supply of hydrogen into the mole ratio of 0.1–1.0 to the theoretical unsaturation machine molar quantity of a polymer, usually making reaction temperature into 60–150 degrees C, and using reaction pressure (hydrogen pressure force) as 5–20kg/cm²G. Moreover, a hydrogenation reaction is performed so that the sum with the rate of hydrogenation of the 1st step of stirred type reaction vessel 1 may become [the rate of hydrogenation] 90 – 100% preferably 70% or more. Excessive hydrogen is supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the 1st step of stirred type reaction vessel 1 via a line 14 from the stirred type reaction-vessel 2 upper part. the polymer solution containing the olefin nature unsaturation machine inclusion polymer which is further alike and was hydrogenated by the stirred type reaction vessel 2 is introduced into the pars basilaris ossis occipitalis of the circulation formula reactor 3 of the last card row via lines 17 and 18.

[0019] An additional catalyst is supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the circulation formula reactor 3 via a line 20 from a line 18 hydrogen and if needed with the solution of an olefin nature unsaturation machine inclusion polymer with which the olefin nature unsaturation machine from the stirred type reaction vessel 2 was hydrogenated 70% or more preferably. And in the circulation formula reactor 3, a polymer solution and hydrogen carry out a parallel flow contact. By carrying out a parallel flow contact, flowing of a polymer solution tends to turn into a piston flow, and it is desirable on the physical properties of the polymer obtained. In addition, although not shown in drawing 1, the hydrogenation reaction in a circulation formula reactor can also be performed by counterflow contact. However, the parallel flow contact is more desirable. In the circulation formula reactor 3, the amount of supply of hydrogen is usually made into the mole ratio of 0.1–1.5 to the theoretical unsaturation machine molar quantity of a polymer, the residence time of a polymer solution is usually made into 0.3 – 3 hours, and a hydrogenation reaction is usually performed as 60–150 degrees C in reaction temperature, using reaction pressure (hydrogen pressure force) as 5–20kg/cm²G. The solution containing the hydrogenated polymer is extracted from the line 21 to follow and which was spilt and was prepared near the upper part of the circulation formula reactor 3. The extracted solution is given to refining processes (not shown), such as elimination of a solvent, and a hydride is obtained. Excessive hydrogen is supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the stirred type reaction vessel 2 of the preceding paragraph via a line 16 from the upper part of the circulation formula reactor 3. By the hydrogenation reaction in such a circulation formula reactor 3, the last rate of hydrogenation can be preferably made into 95% or more 90% or more. Of course, when meaning manufacturing the hydride of the lower rate of hydrogenation, it can manufacture by changing the hydrogenation conditions of everything of the above suitably.

[0020] each — a reactor — temperature — a control — a reactor — preparing — having — **** — a jacket — five — five — ' — five — ' — ' — it can carry out — although — circulation — a formula — a reactor — three — a case — a temperature control — not carrying out — a ** — heat insulation — like — a hydrogenation reaction — it can also carry out.

[0021] with reference to view 1, the hydride of the rate of high hydrogenation is manufactured from a conjugated-diene polymer by the mode of the above (2) above, although technique ***** explanation was given. What the hydrogenation conditions of each reactor for obtaining the hydride of the desired rate of hydrogenation, when adopting other modes of the configuration of a reactor are carried out. With reference to the above-mentioned example explained and mentioned later, the chemical engineering-calculation further known by this contractor, some authentication experiment, etc. can determine easily.

[0022] As for the shape of a stirring profile of the stirring equipment with which the stirred type reaction vessel used in this invention is equipped, it is desirable to choose as follows with the viscosity of a polymer solution. That is, in the case of the polymer solution of the hypoviscosity of 1000 or less centipoises, it is made into the general hypoviscosity stirring airfoil represented by the paddle airfoil, and it is made into the shape of a profile with a large projected area from the stirred type reaction-vessel upper part preferably represented by the disk turbine blade. The case of the polymer solution of the hyperviscosity exceeding 1000 centipoises is in a hyperviscous [while represented by the Max blend airfoil and the ribbon airfoil] large-sized stirring airfoil, and is made into the shape of a profile with a large projected area from the stirring tub flank preferably represented by the Max blend airfoil. It is desirable 0.2 to 0.8 and to make the ratio of **** to **** specially into ** 0.3–0.6 in any case. Moreover, it can double with tub quantity and

an airfoil can be arranged perpendicularly at a multi-stage story. As for stirring power, it is desirable to set the power requirement per unit capacity to three or more 0.1kw/m, and it adjusts it in accordance with the viscosity of a polymer solution. Generally, although size, the diffusion status of hydrogen is good about stirring power, the diffusion status does not improve so much as size supfluently.

[0023] The circulation formula reactor used by this invention may arrange a static mixer-like element to the interior.

[0024] Especially as a hydrogenation catalyst (hydrogenation catalyst) used in the manufacture technique of this invention, it is not restricted but the homogeneous-system hydrogenation catalyst which consists of organometallic compounds, such as titanium known from the former, nickel, a zirconium, palladium, and a ruthenium, is used. As a desirable example, (**) screw (cyclopentadienyl) titanium chloride, A screw (cyclopentadienyl) titanium dibenzyl, screw (cyclopentadienyl) *****-p-tolyl, A screw (cyclopentadienyl) titanium dimethyl, a screw (cyclopentadienyl) titanium diethyl, Screw (cyclopentadienyl) transition-metals compounds, such as screw (cyclopentadienyl) *****-n-butyl and screw (cyclopentadienyl) *****-sec-butyl, (b) methyl lithium, an ethyl lithium, n-propyl lithium, n-butyl lithium, Organic lithium compounds, such as sec-butyl lithium, a trimethylaluminum, A triethylaluminum, triisobutylaluminum, triphenyl aluminum, Aluminium compounds, such as dimethyl aluminum chloride and diethyl aluminum chloride, Zinc compounds, such as diethylzinc, screw (cyclopentadienyl) zinc, and diphenyl zinc, And dimethyl magnesium, diethyl magnesium, methyl magnesium bromide, The mixed catalyst which uses together reducing metallic compounds, such as magnesium compounds, such as methyl magnesium chloride, ethyl magnesium bromide, and ethyl magnesium chloride, can be mentioned.

[0025] Although based also on the modality of olefin nature unsaturation machine inclusion polymer, the desired rate of hydrogenation, and other conditions, 10-10000 ppm of about 100-2000 ppm of hydrogenation catalysts are usually preferably used to the amount of olefin nature unsaturation machine inclusion polymerization weights. Moreover, although the reaction temperature of a hydrogenation reaction showed the typical example according to the flow already shown in drawing 1, it can be preferably chosen from the domain of 40-150 degrees C 0-200 degrees C according to the activity of a hydrogenation catalyst, the character of a polymer, etc.

[0026] An olefin nature unsaturation machine inclusion polymer will not be restricted, especially if [inactive] this polymer can be melted and a hydrogenation reaction is not checked as a solvent which can be used, although it melts in a solvent and it is introduced into a reactor as a polymer solution. For example, aromatic hydrocarbons, such as cycloalkanes, such as saturated hydrocarbons, such as n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane, n-nonane, and n-Decane, a cyclopentane, a cyclohexane, and cyclo heptane, benzene, toluene, and a xylene, these mixed solvents, etc. can be used. Especially, use of n-hexane with the easy acquisition, a cyclohexane, toluene, and these mixed solvents is industrially desirable. the amount of the solvent used — desirable — 1- of the weight of the above-mentioned polymer — it is two to 6 times more preferably 10 times

[0027]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still concretely hereafter, the section in which is not that by which this invention is limited only to these examples, in addition an example, and % are weight criteria as long as there is no notice especially.

[0028] It is the example which hydrogenated by using it two example 1 stirring type reaction vessels. That is, the polymer solution which contained 1% toluene solution of hydrogenation catalysts which consists of screw (cyclopentadienyl) titanium dichloride, and diethyl aluminum chloride, n-butyl lithium and a benzophenone 20% of the weight, and prepared the styrene-butadiene-styrene block copolymer for it by 70g/hr using the mixed solvent of a cyclohexane and n-heptane was respectively supplied by 10kg/hr from the upper part of the 1st step of stirred type reaction vessel of content volume 40L. The hydrogen discharged from the 2nd step of stirred type reaction-vessel upper part was supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the 1st step of stirred type reaction vessel, and the counterflow contact of a polymer solution and the hydrogen was carried out so that the temperature of the 1st step of reaction vessel might be maintained at 110 degrees C and the pressure in a reaction vessel might be set to 8kg/cm2G. The rate of hydrogenation of this reaction vessel was 60%. Hydrogen was supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of stirring [the 2nd step of] type reaction vessel, and the counterflow contact of a polymer solution and the hydrogen was carried out so that might be supplied the polymer solution discharged from the pars basilaris ossis occipitalis of the 1st step of reaction vessel by 10kg/hr, the above-mentioned hydrogenation catalyst might be respectively supplied by 70g/hr from the upper part of the 2nd step of stirred type reaction vessel of content volume 40L, the 2nd reaction-vessel temperature might be maintained at 110 degrees C and reaction-vessel internal pressure might be set to 10kg. The rate of hydrogenation of the polymer discharged from the pars basilaris ossis occipitalis of this reaction vessel was 92%. The stirring airfoil of the two above-mentioned stirred type reaction vessels was used as the disk turbine blade, and the power requirement per unit capacity was set to 1.0Kw/m3. A result is shown in Table 1 with a reaction condition. Moreover, the rate of hydrogenation of a polymer was measured by the H-NMR spectrum (100MHz). A result is shown in Table 1 with a reaction condition.

[0029] The hydride of a styrene-butadiene-styrene block copolymer was manufactured according to the flow shown in example 2 view 1. The polymer solution which contained 1% toluene solution of hydrogenation catalysts which consists of screw (cyclopentadienyl) titanium dichloride, and diethyl aluminum chloride, n-butyl lithium and a benzophenone 17% of the weight, and prepared the styrene-butadiene-styrene block copolymer for it by 100g/hr using the mixed solvent of a cyclohexane and n-heptane was respectively supplied by 10kg/hr from the upper part of the 1st step of stirred type reaction vessel of content volume 40L. The temperature of the 1st step of reaction vessel was maintained at 110 degrees C, the hydrogen discharged from the 2nd step of stirred type reaction-vessel upper part was supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the 1st step of stirred type reaction vessel so that reaction-vessel internal pressure might be set to 8kg/cm2G, and the counterflow contact of a polymer solution and the hydrogen was carried out. The rate of hydrogenation in this reaction vessel was 70%. Hydrogen was supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the 2nd step of stirred type reaction vessel, and the counterflow contact of a polymer solution and the hydrogen was carried out so that the polymer solution discharged from the pars basilaris ossis occipitalis of the 1st step of reaction vessel might be respectively supplied by 10kg/hr from the upper part of the 2nd step of stirred type reaction vessel of content volume 40L, the 2nd reaction-vessel temperature might be maintained at 110 degrees C and reaction-vessel internal pressure might be set to 10kg/cm2G. The rate of hydrogenation of the polymer discharged from this reaction vessel was 90%. While 1% toluene solution of the above-mentioned hydrogenation catalyst was respectively supplied for the polymer solution discharged from the pars basilaris ossis occipitalis of the 2nd step of reaction vessel to the lower part of the circulation formula reactor of the

last card row of content volume 20L, 10g/hr by 10kg/hr, hydrogen was supplied to the lower part of a juxtaductal type circulation formula reactor, and the parallel flow contact of a polymer solution and the hydrogen was carried out so that juxtaductal type circulation formula reactor internal pressure might be set to 12kg/cm²G. The rate of hydrogenation of the polymer discharged from this circulation formula reactor upper part was 97%. In addition, if it was in this juxtaductal type circulation formula reactor, the hydrogenation reaction was carried out by the adiabatic reaction. The stirring airfoil of the two above-mentioned stirred type reaction vessels was used as the disk turbine blade, and the power requirement per unit capacity was set to 1.0Kw/m³. A result is shown in Table 1 with a reaction condition.

[0030] In example 3 example 1, it is the example using the screw (cyclopentadienyl) titanium screw (1 and 1-diphenyl pentoxy) as a hydrogenation catalyst. A screw (cyclopentadienyl) titanium screw (1 and 1-diphenyl pentoxy) namely, by 120g/hr The polymer solution 10 which contained the styrene-butadiene-styrene block copolymer 20% of the weight, and was prepared using the mixed solvent of a cyclohexane and n-heptane by kg/hr The hydrogen discharged from the 2nd step of stirred type reaction-vessel upper part was supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the 1st step of stirred type reaction vessel, and the counterflow contact of a polymer solution and the hydrogen was carried out so that the temperature of the 1st step of stirred type reaction vessel of content volume 40L might be maintained at 110 degrees C and the pressure in a reaction vessel might be set to 8kg/cm²G. The rate of hydrogenation of this reaction vessel was 75%. Hydrogen was supplied to the pars basilaris ossis occipitalis of the 2nd step of reaction vessel, and the counterflow contact of a polymer solution and the hydrogen was carried out so that the polymer solution discharged from the pars basilaris ossis occipitalis of the 1st step of reaction vessel might be respectively supplied by 10kg/hr from the upper part of the 2nd step of stirred type reaction vessel of content volume 40L, the 2nd reaction-vessel temperature might be maintained at 110 degrees C and reaction-vessel internal pressure might be set to 10kg/cm²G. The rate of hydrogenation of the polymer discharged from the pars basilaris ossis occipitalis of this reaction vessel was 97%. The stirring airfoil of the two above-mentioned stirred type reaction vessels was used as the disk turbine blade, and the power requirement per unit capacity was set to 1.0Kw/m³. A result is shown in Table 1 with a reaction condition.

[0031]

[Table 1]

	触媒	反応器	反応温度 (°C)	反応圧力 (kg/cm ²)	攪拌動力 (kw/m ³)	水素化物の水 素添加率(%)
実施例 1	ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムシクロライド*	第 1 反応槽	110	8	1	
		第 2 反応槽	110	10	1	92
実施例 2	ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムシクロライド*	第 1 反応槽	110	8	1	
		第 2 反応槽	110	10	1	
		流通式反応器	110→130	12	—	97
実施例 3	ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム(1,1-ジフェニルペンタオキシ)	第 1 反応槽	110	8	1	
		第 2 反応槽	110	10	1	97

* 共触媒として、ジエチルアルミニウムクロライド、n-ブチルリチウム、およびベンゾフェノンを用いる

[0032]

[Effect of the Invention] According to the manufacture technique of this invention, from the olefin nature unsaturation machine inclusion polymer of the viscosity field crossed broadly, an olefin nature unsaturation machine can maintain the rate of high hydrogenation stably, and can manufacture continuously the hydride hydrogenated at the rate of high hydrogenation. Moreover, from this olefin nature unsaturation machine inclusion polymer, the rate of hydrogenation of the request can be maintained stably, and the hydride hydrogenated at the desired rate of hydrogenation can be manufactured continuously.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the flow sheet which shows the outline of one desirable mode of the manufacture technique of this invention.

[Description of Notations]

- 1 Stirred Type Reaction Vessel (1st Step)
- 2 Stirred Type Reaction Vessel (2nd Step)
- 3 Circulation Formula Reactor (the Last Card Row)
- 4, 4' Stirring equipment
- 5, 5', 5" Jacket
- 11, 12, 13, 14, 15, 16 Line
- 17, 18, 19, 20, 21 Line

[Translation done.]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 オレフィン性不飽和基含有重合体のオレフィン性不飽和基を水素化するための複数の反応器が直列に連結されており、第1段目の反応器は攪拌型反応器であり、かつ該反応器にオレフィン性不飽和基含有重合体の溶液を導入し、複数の反応器のうち少なくとも一つの反応器の下部より水素を供給し、各反応器でオレフィン性不飽和重合体の溶液と水素とを水素化触媒の存在下に接触させてオレフィン性不飽和基を水素化することを特徴とするオレフィン性不飽和基含有重合体水素化物の連続製造方法。

【請求項2】 第2段目以降の反応器のうち少なくとも一つの反応器は流通式反応器であることを特徴とする請求項1に記載の連続製造方法。

【請求項3】 最終段の反応器に水素を供給することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の連続製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、オレフィン性不飽和基含有重合体の水素化物を連続的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 共役ジエン系重合体に代表されるオレフィン性不飽和基含有重合体は、エラストマーなどとして広く工業的に使用されている。しかしながら、これらのオレフィン性不飽和基含有重合体は、その不飽和結合を加硫などに利用できる反面、オレフィン性不飽和基含有重合体を加硫せずに使用する場合に、得られる製品の耐候性、耐熱性などを損なうことになり、用途が限定される。オレフィン性不飽和基含有重合体の耐候性、耐熱性などは、そのオレフィン性不飽和基を水素添加して、重合体鎖を飽和することにより著しく改善することができる。

【0003】 オレフィン性不飽和基含有重合体を水素添加する方法として、(1) ニッケル、白金、パラジウムなどの金属を、カーボン、シリカ、アルミナなどの担体に担持させた不均一系触媒による回分式の懸濁床方式あるいは流通式の懸濁気泡塔方式、(2) ニッケル、コバルト、チタニウムなどの有機金属化合物と、アルミニウム、マグネシウム、リチウムなどの還元性有機金属化合物とからなる均一系触媒による回分式の攪拌槽方式や連続式のループリアクター方式が知られている。

【0004】 上記(1)の不均一系水素添加触媒を用いる流通式の懸濁気泡塔方式では、均一系水素添加触媒を用いる方式と比べると、一般に触媒活性が低く、十分な水素添加反応を行なうためには、高温、高圧の厳しい条件が必要である。また、不均一系水素添加触媒による水素添加反応は、重合体を水素添加する場合には、低分子化合物の場合より、反応系の粘度や重合体鎖中の立体障

害などの影響が大きく、触媒との接触が困難となる場合がある。したがって、不均一系水素添加触媒を用いての連続的な水素添加方式でオレフィン性不飽和基含有重合体を効率よく水素添加するには、多量の触媒を必要とし、不経済であるとともに、より高温、高圧での反応を必要とするため、重合体の分解やゲル化を起こしやすくなり、またエネルギーコストも高くなるという問題がある。しかも、水素添加反応の条件が厳しくなると、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体のような共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体の場合、芳香族の不飽和結合も水素添加され、共役ジエン部分を選択的に水素添加することが困難であるという欠点もある。また、対象とする重合体溶液の粘度が比較的高粘度になれば、触媒担体など金属が反応後の製品に同伴し、製品品質上に問題を生じる原因となり、水素添加反応に要する不活性溶媒を多量に使用し重合体溶液粘度を低下させておく必要があった。このため、溶剤除去に要する設備、用役コストが高く不経済となる欠点がある。

【0005】 一方、上記(2)の回分式の攪拌槽方式に代表される、均一系水素添加触媒を用いた回分型水素添加方式では、不均一系水素添加触媒に比べると、一般に触媒活性が高く、触媒の使用量も少なく済み、より穏やかな条件で反応させることができるという利点がある。また、水素添加反応の条件を適切に選択すれば、共役ジエンとビニル芳香族化合物との共重合体の場合でも、共役ジエン部分を優先的に水素添加することも可能となる。しかしながら、均一系水素添加触媒での回分型水素添加方式は、触媒の還元状態により活性が大きく変化するため水素添加率の再現性が低く、水素添加率の高い重合体を安定して得ることが困難であるという問題がある。また、触媒成分が共存する不純物などにより不活性化されやすく、これも均一系水素添加触媒が再現性に乏しい一因となっている。しかも、従来の均一系水素添加触媒による反応速度が充分速いとは言えず、また触媒の還元状態や不純物による触媒活性の低下によって反応速度がさらに低下するという問題もある。

【0006】 また、(2)の均一系水素添加触媒を用いた連続式のループリアクター方式では、反応熱の除去、気液接触の効率化の面で、高粘度重合体溶液での水素添加反応ができず、また、設備的にも高価で、共役ジエン系重合体に代表されるオレフィン性不飽和重合体を水素添加反応させるには、不向きである。これらの欠点が生産性を低下させ安定した品質の水素化オレフィン性重合体の製造に妨げとなっていた。

【0007】 それ故、共存する不純物の影響を受け難く、しかも触媒の調製条件によらず所望の水素添加率の重合体を安定して得ることができる、水素添加方法の開発が強く望まれているのが実状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、広範

囲にわたる粘度領域のオレフィン性不飽和基含有重合体から、オレフィン性不飽和基が高水素添加率で水素化された水素化物(水素添加物)を、その高水素添加率を安定に維持して、連続的に製造し得る方法を提供することにある。本発明の他の目的は、広範囲にわたる粘度領域のオレフィン性不飽和基含有重合体から、オレフィン性不飽和基が所望の水素添加率で水素化された水素化物(水素添加物)を、その所望の水素添加率を安定に維持して、連続的に製造し得る方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記

(1)～(5)のオレフィン性不飽和基含有重合体の水素化物の製造方法が提供されて、上記本発明の目的が達成される。

(1) オレフィン性不飽和基含有重合体のオレフィン性不飽和基を水素化するための複数の反応器が直列に連結されており、第1段目の反応器は攪拌型反応器であり、かつ該反応器にオレフィン性不飽和基含有重合体の溶液を導入し、複数の反応器のうち少なくとも一つの反応器の下部より水素を供給し、各反応器でオレフィン性不飽和重合体の溶液と水素とを水素化触媒の存在下に接触させてオレフィン性不飽和基を水素化することを特徴とするオレフィン性不飽和基含有重合体水素化物の連続製造方法。

(2) 第2段目以降の反応器のうち少なくとも一つの反応器は流通式反応器であることを特徴とする上記(1)に記載の連続製造方法。

(3) 最終段の反応器に水素を供給することを特徴とする上記(1)または(2)に記載の連続製造方法。

(4) 最終段の反応器が流通式反応器であり、オレフィン性不飽和基含有重合体の溶液と水素が並流接触しており、その前段の反応器が攪拌型反応槽であり、オレフィン性不飽和基含有重合体の溶液と水素とが向流接触していることを特徴とする上記(2)または(3)に記載の連続製造方法。

(5) 3基の反応器からなり、第1段および第2段目の反応器が攪拌型反応槽であり、最終段の反応器が流通式反応器であることを特徴とする上記(4)に記載の連続製造方法。以下本発明を詳述するが、それにより本発明の他の目的、利点および効果が明らかとなるであろう。

【0010】本発明の製造方法は、概略的には、複数の反応器、好ましくは2～4個、更に好ましくは2ないし3個の反応器を直列に連結して、第1段目の攪拌型反応器へオレフィン性不飽和基含有重合体の溶液を導入し、少なくとも一つの反応器へ水素を供給し、各反応器でオレフィン性不飽和基含有重合体の溶液と水素を水素化触媒の存在下に接触させて、オレフィン性不飽和基を水素化する反応を行い、水素化物を製造する方法である。

【0011】水素化されるオレフィン性不飽和基含有重合体は、重合体の主鎖、側鎖、末端などにオレフィン性

不飽和基を有するものであれば特に制限されない。オレフィン性不飽和基含有重合体として、炭素数4～12の共役ジエンの重合体、上記共役ジエンの少なくとも1種と共重合可能なモノオレフィン性単量体との共重合体を挙げることができる。上記共役ジエンとして、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン等が挙げられる。また、上記共重合可能なモノオレフィン性単量体として、アクリロニトリル、スチレン、アクリル酸エステル等が挙げられる。などを挙げることができる。なかでも、工業的に有利に展開でき、物性の優れたエラストマーを得る上からは、1,3-ブタジエンまたはイソプレンの重合体、共重合体に対して本発明の製造方法が好ましく適用され、特にポリブタジエン、ポリイソプレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン共重合体に対して本発明の製造方法を好ましく適用することができる。ここで、共重合体は、その形式に制限されないが、ランダム共重合体およびブロック共重合体が好ましい。

【0012】本発明で用いられる第2段以降の複数の反応器は、好ましくは攪拌型反応槽、流通式反応器、およびこれらの組み合わせである。即ち、反応器全てを攪拌型反応槽あるいは流通式反応器を用いてもよいし、両者を組み合わせてもよいが、両者を組み合わせる方法がより好ましい。

【0013】攪拌型反応槽では、適切な溶媒に溶解されたオレフィン性不飽和基含有重合体の溶液(以下単に「重合体溶液」ともいう)を攪拌型反応槽の上部あるいは上部付近から導入し、水素を攪拌型反応槽の底部あるいは底部付近から供給して、重合体溶液と水素とを接触させて、オレフィン性不飽和基を水素化することが好ましい。このような攪拌型反応槽を用い接触する方法は、広範囲にわたる重合体溶液粘度に対応可能で、かつ適切な気液接触を得やすく、水素添加率を制御しやすいなどの利点を有する。また、流通式反応器の場合は、縦型の流通式反応器を用い、重合体溶液および水素を反応器の底部あるいは底部付近から供給して、重合体溶液と水素とを接触させて、オレフィン性不飽和基を水素化することが好ましい。このような流通式反応器を用い接触する方法は、上記の攪拌型反応槽を用い接触する方法と比較して、より均一に水素化を行なうことができる利点を有する。

【0014】反応器の好ましい構成方法として、最終の反応器の直前の反応器を攪拌型反応槽として、最終の反応器を流通式反応器とすることを挙げることができる。

このように構成することにより、90%以上の高水素添加率であっても均一に水素化された水素化物を得ることができる。

【0015】反応器の構成方法として、

- (1) 攪拌型反応槽—攪拌型反応槽
- (2) 攪拌型反応槽—攪拌型反応槽—流通式反応器
- (3) 攪拌型反応槽—攪拌型反応槽—攪拌型反応槽
- (4) 攪拌型反応槽—流通式反応器

などを挙げることができる。なかでも、上記(1)、(2)および(3)が前記した観点から好ましい構成である。

【0016】上記(2)の構成で、オレフィン性不飽和基含有重合体の典型例である共役ジエン重合体を90%以上の高水素添加率で水素化するフローの概略を図1に示してある。このフローに従って、本発明の製造方法の一つの好ましい態様を説明する。勿論、本発明はこの態様に制限されない。

【0017】重合体溶液は、ライン11から第1段目の攪拌型反応槽1の上部に導入され、触媒がライン12から攪拌型反応槽1の上部に導入される。第2段目の攪拌型反応槽2からライン14を経由して送られてきた水素が攪拌型反応槽1の底部に供給され、触媒を含有する重合体溶液と向流接触する。このとき攪拌型反応槽1に装備されている攪拌装置4により攪拌されて、向流接触が行われる。攪拌型反応槽1では、重合体溶液の滞留時間を通常1~5時間とし、水素の供給量を通常重合体の理論不飽和基モル量に対して、0.2~1.0のモル比とし、反応温度を通常60~150℃とし、反応圧力(水素圧力)を5~20 kg/cm²Gとして水素化反応が行われる。また、水素添加率は、通常20~80%に設定される。余剰の水素は、攪拌型反応槽1上部からライン13を経由して、系外に排出されるかあるいは循環して再使用される。攪拌型反応槽1で部分的に水素化されたオレフィン性不飽和基含有重合体を含有する重合体溶液は、ライン15を経由して第2段目の攪拌型反応槽2の上部に導入される。

【0018】攪拌型反応槽2の上部には、必要に応じて追加の触媒がライン19により供給される。最終段の流通式反応器3からライン16を経由して送られてきた水素が攪拌型反応槽2の底部に供給され、重合体溶液と向流接触する。攪拌型反応槽1と同様に、第1段目の攪拌型反応槽2に装備されている攪拌装置4'により攪拌されて、向流接触が行われる。攪拌型反応槽2では、重合体溶液の滞留時間を通常1~3時間とし、水素の供給量を通常重合体の理論不飽和基モル量に対して、0.1~1.0のモル比とし、反応温度を、通常60~150℃とし、反応圧力(水素圧力)を5~20 kg/cm²Gとして水素化反応が行われる。また、水素添加率が、第1段目の攪拌型反応槽1の水素添加率との合計が70%以上、好ましくは90~100%となるように水素化反応が行われる。余剰の水素は、攪拌型反応槽2上部からラ

イン14を経由して、第1段目の攪拌型反応槽1の底部に供給される。攪拌型反応槽2でさらにに水素化されたオレフィン性不飽和基含有重合体を含有する重合体溶液は、ライン17、18を経由して最終段の流通式反応器3の底部に導入される。

【0019】流通式反応器3の底部には、ライン18から、攪拌型反応槽2からのオレフィン性不飽和基が、好ましくは70%以上水素化されたオレフィン性不飽和基含有重合体の溶液と共に、水素および必要に応じてライン20を経由して追加の触媒が供給される。そして流通式反応器3では、重合体溶液と水素とが並流接触する。並流接触することにより、重合体溶液の流れが押し出し流れになりやすく、得られる重合体の物性上好ましい。なお、図1には示されていないが、流通式反応器での水素化反応を向流接触で行なうこともできる。しかし、並流接触の方が好ましい。流通式反応器3では、重合体溶液の滞留時間を通常0.3~3時間とし、水素の供給量を通常重合体の理論不飽和基モル量に対して、0.1~1.5のモル比とし、反応温度を、通常60~150℃として、反応圧力(水素圧力)を5~20 kg/cm²Gとして水素化反応が行われる。水素化された重合体を含有する溶液は、おう溢されて流通式反応器3の上部付近に設けられたライン21から抜き出される。抜き出された溶液は、溶媒の除去などの精製工程(図示せず)に付されて水素化物が得られる。余剰の水素は、流通式反応器3の上部からライン16を経由して前段の攪拌型反応槽2の底部に供給される。このような流通式反応器3での水素化反応により、最終の水素添加率を90%以上、好ましくは95%以上とすることができる。勿論、より低い水素添加率の水素化物を製造することを意図する場合は、上記の諸々の水素化条件を適宜に変更することにより製造することができる。

【0020】各反応器の温度の制御は、反応器に設けられているジャケット5, 5', 5''によって行なうことができるが、流通式反応器3の場合、温度制御を行わずに断熱的に水素化反応を行なうこともできる。

【0021】以上図1を参照して、上記(2)の態様により共役ジエン重合体から高水素添加率の水素化物を製造する方法について説明したが、反応器の構成の他の態様を採用する場合においても、所望の水素添加率の水素化物を得るための各反応器の水素化条件を如何にするかは、上記した説明および後述する実施例を参照し、さらには当業者に知られている化学工学的な計算、若干の確認実験などにより、容易に決定することができる。

【0022】本発明において用いられる攪拌型反応槽に装備される攪拌装置の攪拌翼形状は、重合体溶液の粘度により以下のように選択することが好ましい。即ち、1000センチポイズ以下の低粘度の重合体溶液の場合は、パドル翼に代表される一般的な低粘度攪拌翼とし、好ましくはディスクタービン翼に代表される攪拌型反応

槽上部からの投影面積の大きい翼形状とする。1000センチボイズを越える高粘度の重合体溶液の場合は、マックスブレンド翼、リボン翼に代表される中高粘度大型攪拌翼にあって、好ましくはマックスブレンド翼に代表される攪拌槽側部からの投影面積の大きい翼形状とする。いずれの場合も、槽径に対する翼径の比を0.2~0.8、特に0.3~0.6とすることが好ましい。また、槽高に合わせ、翼は垂直方向に多段階に配置することができる。攪拌動力は、単位容積当たりの所要動力を 0.1 kw/m^3 以上とすることが好ましく、重合体溶液の粘度にあわせて調整する。一般的には、攪拌動力を大とすれば水素の拡散状態は良くなるが、過剰に大としても拡散状態はそれ程向上しない。

【0023】本発明で使用される流通式反応器は、その内部にスタティックミキサー状のエレメントを配置してもよい。

【0024】本発明の製造方法において用いられる水素化触媒(水添触媒)としては、特に制限されず、従来から知られているチタン、ニッケル、ジルコニウム、パラジウム、ルテニウムなどの有機金属化合物からなる均一系水添触媒が用いられる。好ましい具体例として、(イ)ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロライド、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジベンジル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-p-トリル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジエチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチル、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジ-sec-ブチル等のビス(シクロペンタジエニル)遷移金属化合物と、

(ロ)メチルリチウム、エチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド等のアルミニウム化合物、ジエチル亜鉛、ビス(シクロペンタジエニル)亜鉛、ジフェニル亜鉛等の亜鉛化合物、ならびにジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、メチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、エチルマグネシウムクロリド等のマグネシウム化合物等の還元性金属化合物を併用する混合触媒等を挙げることができる。

【0025】水素化触媒は、オレフィン性不飽和基含有重合体の種類、所望の水素添加率、その他の条件にもよるが、オレフィン性不飽和基含有重合体重量に対して、通常 $10 \sim 10000 \text{ ppm}$ 、好ましくは $100 \sim 2000 \text{ ppm}$ 程度用いられる。また、水素化反応の反応温度は、既に図1に示されるフローに従って典型的な例を示したが、水素化触媒の活性、重合体の性状などに応じ、 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲か

ら選択することができる。

【0026】オレフィン性不飽和基含有重合体は、溶媒に溶解し重合体溶液として反応器に導入されるが、用いることができる溶媒としては、該重合体を溶解することができ、水素化反応を阻害しない不活性なものであれば特に制限されない。例えばn-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカンなどの飽和炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の環状飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、およびこれらの混合溶媒等を用いることができる。なかでも、工業的に入手が容易であるn-ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、およびこれらの混合溶媒の使用が好ましい。溶媒の使用量は、好ましくは上記重合体の重量の1~10倍、より好ましくは2~6倍である。

【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例中の部および%は、特に断りのないかぎり重量基準である。

【0028】実施例1

攪拌型反応槽2基使用して水素化をおこなった例である。即ち、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドと、ジエチルアルミニウムクロライド、n-ブチルリチウム、ベンゾフェノンとからなる水素化触媒1%トルエン溶液を 70 g/hr で、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体を20重量%含有し、シクロヘキサンとn-ヘプタンとの混合溶媒を用いて調製した重合体溶液を 10 kg/hr で、内容積40Lの第1段目の攪拌型反応槽の上部から各々供給した。第1段目の反応槽の温度を 110°C に維持し、反応槽内の圧力を $8 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ となるように、第2段目の攪拌型反応槽上部から排出される水素を第1段目の攪拌型反応槽の底部に供給し、重合体溶液と水素を向流接触した。この反応槽の水素添加率は、60%であった。第1段目の反応槽の底部から排出される重合体溶液を 10 kg/hr で、上記水素化触媒を 70 g/hr で、内容積40Lの第2段目の攪拌型反応槽の上部から各々供給し、第2反応槽温度を 110°C に維持し、反応槽内圧力を $10 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ となるように、2段目の攪拌型反応槽の底部に水素を供給し、重合体溶液と水素を向流接触した。この反応槽の底部から排出される重合体の水素添加率は、92%であった。上記2個の攪拌型反応槽の攪拌翼はディスクタービン翼とし、単位容積あたりの所要動力は 1.0 Kw/m^3 とした。結果を、反応条件と共に表1に示す。また、重合体の水素添加率は、H-NMRスペクトル(100MHz)により、測定した。結果を、反応条件と共に表1に示す。

【0029】実施例2

図1に示したフローに従って、スチレン-ブタジエ-

スチレンブロック共重合体の水素化物を製造した。ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムジクロライドと、ジエチルアルミニウムクロライド、*n*-ブチルリチウム、ベンゾフェノンとからなる水素化触媒1%トルエン溶液を100g/hrで、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体を17重量%含有し、シクロヘキサンと*n*-ヘプタンとの混合溶媒を用いて調製した重合体溶液を10kg/hrで、内容積40Lの第1段目の攪拌型反応槽の上部から各々供給した。第1段目の反応槽の温度を110℃に維持し、反応槽内圧力を8kg/cm²Gとなるように第2段目の攪拌型反応槽上部から排出される水素を第1段目の攪拌型反応槽の底部に供給し、重合体溶液と水素を向流接触した。この反応槽での水素添加率は、70%であった。第1段目の反応槽の底部から排出される重合体溶液を10kg/hrで、内容積40Lの第2段目の攪拌型反応槽の上部から各々供給し、第2反応槽温度を110℃に維持し、反応槽内圧力を10kg/cm²Gとなるように、水素を第2段目の攪拌型反応槽の底部に供給し、重合体溶液と水素を向流接触した。この反応槽から排出される重合体の水素添加率は、90%であった。第2段目の反応槽の底部から排出される重合体溶液を10kg/hrで、上記水素化触媒の1%トルエン溶液を50g/hrで、内容積20Lの最終段の流通式反応器の下部に各々供給すると共に、管型流通式反応器内圧力を12kg/cm²Gとなるように、管型流通式反応器の下部に水素を供給し、重合体溶液と水素を並流接触した。この流通式反応器上部から排出される重合体の水素添加率は、97%であった。なお、この管型流通式反応器にあっては断熱反応により水素添加反応させた。上記2個の攪拌型反応槽の攪拌翼は

ディスクタービン翼とし、単位容積あたりの所要動力は1.0Kw/m³とした。結果を、反応条件と共に表1に示す。

【0030】実施例3

実施例1において、水素化触媒としてビス（シクロペンタジエニル）チタニウムビス（1,1-ジフェニルペンタキシ）を用いた例である。即ち、ビス（シクロペンタジエニル）チタニウムビス（1,1-ジフェニルペンタキシ）を120g/hrで、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体を20重量%含有し、シクロヘキサンと*n*-ヘプタンとの混合溶媒を用いて調製した重合体溶液10kg/hrで、内容積40Lの第1段目の攪拌型反応槽の温度を110℃に維持し、反応槽内の圧力を8kg/cm²Gとなるように、第2段目の攪拌型反応槽上部から排出される水素を第1段目の攪拌型反応槽の底部に供給し、重合体溶液と水素を向流接触した。この反応槽の水素添加率は、75%であった。第1段目の反応槽の底部から排出される重合体溶液を10kg/hrで、内容積40Lの第2段目の攪拌型反応槽の上部から各々供給し、第2反応槽温度を110℃に維持し、反応槽内圧力を10kg/cm²Gとなるように、第2段目の反応槽の底部に水素を供給し、重合体溶液と水素を向流接触した。この反応槽の底部から排出される重合体の水素添加率は、97%であった。上記2個の攪拌型反応槽の攪拌翼はディスクタービン翼とし、単位容積あたりの所要動力は1.0Kw/m³とした。結果を、反応条件と共に表1に示す。

【0031】

【表1】

	触 媒	反応器	反応温度 (℃)	反応圧力 (kg/cm ²)	攪拌動力 (kw/m ³)	水素化物の水 素添加率(%)
実施例1	ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド *	第1反応槽	110	8	1	92
		第2反応槽	110	10	1	
実施例2	ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド *	第1反応槽	110	8	1	97
		第2反応槽	110	10	1	
		流通式反応器	110→130	12	—	
実施例3	ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム(1,1-ジフェニルペンタキシ)	第1反応槽	110	8	1	97
		第2反応槽	110	10	1	

* 共触媒として、ジエチルアルミニウムクロライド、*n*-ブチルリチウム、およびベンゾフェノンを併用

【0032】

【発明の効果】本発明の製造方法によれば、広範囲にわたる粘度領域のオレフィン性不飽和基含有重合体から、オレフィン性不飽和基が高水素添加率で水素化された水素化物を、その高水素添加率を安定に維持して、連続的に製造することができる。また、該オレフィン性不飽和基含有重合体から、所望の水素添加率で水素化された水素化物を、その所望の水素添加率を安定に維持して、連続的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製造方法の好ましい一態様の概略を示すフローシートである。

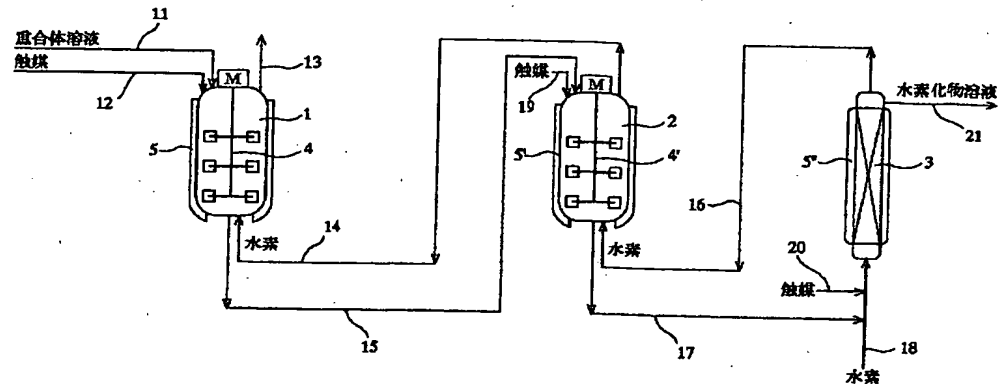
【符号の説明】

- 1 攪拌型反応槽(第1段)
- 2 攪拌型反応槽(第2段)
- 3 流通式反応器(最終段)
- 4, 4' 攪拌装置
- 5, 5', 5'' ジャケット

11, 12, 13, 14, 15, 16 ライン

17, 18, 19, 20, 21 ライン

【図1】



フロントページの続き

(72) 発明者 中澤 和美
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
 エスアール株式会社内